

1. Title of Invention

A transfer sheet and a transfer method

2. Claims

1. A transfer sheet comprising a releasing sheet, a cured resin layer of ultra-violet curable or electron beam curable resin and an adhesive layer consisting of an ionizing radiation curable resin formed on the releasing surface of the releasing sheet in this order.
2. A method of transferring a transfer sheet on an object to be transferred, wherein the transfer sheet comprises a releasing sheet, a cured resin layer of ultra-violet curable or electron beam curable resin and an adhesive layer consisting of an ionizing radiation curable resin formed on the releasing surface of the releasing sheet in this order.
3. A transfer method comprising transferring a transfer sheet having a releasing sheet, a cured resin layer of ultra-violet curable or electron beam curable resin and an adhesive layer consisting of an ionizing radiation curable resin formed on the releasing surface of the releasing sheet in this order on an object to be transferred, and thereafter exposing with ionizing irradiation to cure the adhesive layer.

3. Detailed Explanation of Invention

[Effect]

According to the present invention, since the cured resin layer of ultra-violet curable or electron beam curable resin is provided, a good surface property can be obtained after transferred. Further, since the adhesive layer of ionizing radiation curable resin is separately provided, adhesiveness to the object can be markedly improved compared to the case using an ordinary adhesive.

[Embodiment]

The transfer sheet of the present invention consists essentially of two layers, a cured resin layer and a curable adhesive layer, formed on a release sheet. The transfer sheet may have various layer such as a pattern layer known in the art other than the cured resin layer and curable adhesive layer.

A release sheet

(omission: not relevant part)

Cured resin layer

As the UV curable resin or EB curable resin for forming the cured resin layer, a mixture of one or more kinds of prepolymer or oligomer having an ethylene unsaturated bond in a molecule, a monomer having an ethylene unsaturated bond in a molecule and/or polythiol compounds having two or more of thiol groups in a molecule can be used. Examples of the prepolymer and oligomer include acrylates such as unsaturated polyester, polyester acrylate, epoxy acrylate, urethane acrylate, polyether acrylate, polyol acrylate, and melamine acrylate, or methacrylates such as polyester methacrylate, polyether methacrylate, polyol methacrylate, and melamine methacrylate. Examples of the monomer include styrene monomers such as styrene, α -methyl styrene, acrylates such as methyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, methoxyethyl acrylate, butoxyethyl acrylate, butyl acrylate, methoxybutyl acrylate, phenyl acrylate, methacrylates such as methyl acrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, methoxyethyl methacrylate, ethoxymethyl methacrylate, phenyl methacrylate, lauryl methacrylate, unsaturated carboxylic acid amide such as acrylamide, methacrylamide, substituted amino-alcohol ester of unsaturated acids such as 2-(N,N-diethylamino)ethyl acrylate, 2-(N,N-diethylamino)ethyl methacrylate, 2-(N,N-dibenzylamino)ethyl acrylate, (N,N-dimethylamino)methyl methacrylate, 2-(N,N-diethylamino)propyl acrylate, polyfunctional compounds such as ethyleneglycol diacrylate, propyleneglycol diacrylate, neopentylglycol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, diethyleneglycol diacrylate, triethyleneglycol diacrylate, dipropyleneglycol diacrylate, ethyleneglycol dimethacrylate, propyleneglycol dimethacrylate, and diethyleneglycol dimethacrylate. The polythiol compounds include trimethylol propane trithioglycolate, trimethylol propane trithiopropylate, pentaerythritol tetrathioglycolate.

Although the above mentioned compounds can be mixed arbitrarily to prepare a composition for coating, the prepolymer or oligomer should be contained 5 weight % or more, and the monomer and /or the polythiol should be contained 95 weight % or less in order to obtain proper applicability.

(omission: not relevant part)

Curable adhesive layer

The aforementioned ionizing radiation curable resin can be used for the resin constituting the curable adhesive layer.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-132097

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月4日

B 44 C 1/165

K-6766-3B

J-6766-3B

審査請求 未請求 発明の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 転写シートおよび転写方法

⑯ 特 願 昭61-278294

⑰ 出 願 昭61(1986)11月21日

⑱ 発 明 者 土 井 富 雄 京都府京都市右京区嵯峨広沢南下馬野町24

⑲ 発 明 者 塚 田 正 樹 京都府京都市上京区東堀川通一条上ル堅富田町423

⑳ 出 願 人 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 小西 淳美

明 示 部

1. 発明の名称

転写シートおよび転写方法

2. 特許請求の範囲

(1) 離型性シートの離型性面に、紫外線硬化性または電子線硬化性の樹脂が硬化した硬化樹脂層^とを有し、かつ、電離放射線硬化性樹脂からなる接着剤層とを順に有することを特徴とする転写シート。

(2) 離型性シートの離型性面に、紫外線硬化性または電子線硬化性の樹脂が硬化した硬化樹脂層^とを有し、電離放射線硬化性樹脂からなる接着剤層とを順に有することを特徴とする転写シートを用いて被転写体に転写することを特徴とする転写方法。

(3) 離型性シートの離型性面に、紫外線硬化性または電子線硬化性の樹脂が硬化した硬化樹脂層^とを有し、電離放射線硬化性樹脂からなる未硬化の接着剤層とを順に有することを特徴とする転写シートを用いて被転写体に転写し、その後、

電離放射線を照射して接着剤層を硬化させることを特徴とする転写方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、表面強度の優れた保護層を転写で形成できる転写シートと、その転写シートを用いて行なう転写方法とに関するものである。

(従来の技術)

従来、表面の強化された製品を作成する方法としては、熱硬化性樹脂を塗布して加熱硬化させるか、電離放射線の照射で硬化する樹脂を塗布し、塗布後、電離放射線を照射するなどの方法がある。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、通常の熱硬化性樹脂を使用すると、その硬化に熱を必要とし、被塗布材の材質によっては熱変形を起こす恐れがある上、加熱に要する時間が長く、また、紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂を塗布する方法では塗布工程が別に必要である。

そこで、転写シートに予め熱硬化性樹脂や電離放射線硬化性樹脂の層を設けることも考えられるが、前者では転写シート製造時に加熱に要する時間が長く、またいずれにおいても硬化してしまうと他の層との接着性が乏しく、あるいはこの層の熱接着性を利用して被転写体に接着させることが困難であり、硬化させないと粘着性を帯びているために取り扱い上の問題があった。

したがって、この発明では、硬化性樹脂層を転写シートに適用したときの欠点である、取り扱い上の問題点、および接着性の乏しい点の解消を図るものである。

(問題点を解決するための手段)

この発明では、紫外線硬化性または電子線硬化性の樹脂を使用して、その硬化層および電離放射線硬化性樹脂の接着剤層とを設けた転写シートを作成することにより、上記の問題点の解決に成功した。

即ち、この発明は、

に硬化樹脂層、硬化接着剤層以外にも転写シートの分野では知られている種々の層、例えば模構層を有していても良い。

離型性シート

離型性シートの素材は、原則として、この種の転写シートに使用されているものであればよく、その厚みとしては通常5～200 μ mが好ましく、更に好ましくは12～50 μ mである。

具体的に例を示すと、ポリエチレンテレフタレート(いわゆるポリエステル)、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミドなど、の合成樹脂のフィルム、紙、合成紙などである。これらは必要によりラミネートして使用できる。

離型性シートの表面の凹凸は、転写したときに保護層の表面の凹凸を決定するものである。転写された後の表面をミラー面(鏡面)としたときには、これらの離型性シートの表面はミラー面としなければならない。また、装飾用途においては、しばしば、マットな表面が要望されるので、それに合わせるときは、離型性シ-

「離型性シートの離型性面に、紫外線硬化性または電子線硬化性の樹脂が硬化した硬化樹脂層および電離放射線硬化性樹脂からなる接着剤層とを順に有することを特徴とする転写シート」および、この転写シートを用いて被転写体に転写する方法とを要旨とするものである。また、この発明では、接着剤層の硬化のための電離放射線照射は転写の前でも後でもよい。

(作用)

この発明によれば、紫外線硬化性または電子線硬化性の樹脂の硬化した層が設けられているので、転写後の表面の物性が高く、しかも電離放射線硬化性樹脂からなる接着剤層を別に設けてあるから、被転写体との接着性が通常の接着剤を使用したときに比べて格段に向上するものである。

(実施例)

この発明の転写シートは、基本的には、離型性シート上に、硬化樹脂層および硬化接着剤層の2つの層が順に設けられて出来ている。さら

トとしてマット剤練り込み、サンドブラスト加工、もしくはケミカルエッチングなどにより脆の状態を調整したマットフィルムを使用するのがよい。

離型性シートとしては上記のような素材からなるもの以外でも、離型性層を別に設けて表面を離型性にしたものでもよい。

この離型性層は転写の際に転写シートの基体シートから硬化樹脂層の剝離を可能にする成分を含み、具体的には適宜なベヒクル(ベヒクルの例は通常のインキ組成物のベヒクルとして後記するものと同じ)単独もしくは必要に応じてさらにワックス、シリコンなどの離型性物質を添加して作れば良い。

硬化樹脂層

硬化樹脂層を形成するための紫外線硬化性樹脂もしくは電子線硬化性樹脂としては、分子中にエチレン性不飽和結合を有するプレポリマーまたはオリゴマー、例えば、不飽和ポリエステル類、ポリエステルアクリレート、エポキシア

クリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリオールアクリレート、メラミンアクリレートなどの各種アクリレート類、ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリオールメタクリレート、メラミンメタクリレートなどの各種メタクリレート類などの一種もしくは二種以上と、分子中にエチレン性不飽和結合を有するモノマー、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系モノマー類、アクリル酸メチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸プチル、アクリル酸メトキシプチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシメチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不飽和カルボン酸アミド、ア

クリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル、メタクリル酸-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸-2-(N,N-ジベンジルアミノ)エチル、メタクリル酸(N,N-ジメチルアミノ)メチル、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)プロピルなどの不飽和酸の置換アミノアルコールエステル類、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートなどの多官能性化合物、および(または)分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物、例えば、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプ

ロビレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレートなどを混合したものを使用することができる。

以上の化合物は任意に混合して塗布用の組成物とすることができるが、通常のコーティング適性を持たせるために、前記ポリマーまたはオリゴマーを5重量%以上、同じく前記モノマーおよび(または)ポリチオールを95重量%以下とすることが好ましい。

塗布用の組成物には、上記の化合物が紫外線照射前もしくは電子線照射前に硬化するのを防止するために、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノンなどの重合禁止剤を安定剤として添加するとよい。

塗布用の組成物を紫外線硬化性塗料とするには、この中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミ

ン、トリエチルアミン、トリローブチルホスフィンなどを混合して用いることができる。

さらに、硬化後、高い可撓性や耐収縮性が要求される場合には、上記の硬化性塗料中に適量の熱可塑性樹脂、例えば、非反応性のアクリル樹脂や各種ワックスなどを添加することによってそれらの要求に応えることができる。

塗布された未硬化樹脂の層には紫外線もしくは電子線を照射して硬化させる。

電子線としては、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミترون型、高周波型などの各種電子線加速器から放出された50~1000K.e.V、好ましくは100~300K.e.Vの範囲のエネルギーを持つ電子線を用い、又、紫外線としては超高圧水銀灯高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、クセノンアーク、メタルハライドランプなどの光源を用いた紫外線源から発するものを用いる。

硬化性塗料層

硬化性接着剤層を構成する樹脂としては、上記した電離放射線硬化性樹脂が同様に使用できる。

模様層

模様層は転写により、被転写体に模様を与えるためのものであるから、模様を転写することを目的とする模様転写シートにおいては、必ず必要である。絵柄層の必要でない転写シートの例としては、実質的に保護層のみを転写する保護層転写シートがあり、このものの使用は塗装の代用となる。具体的な保護層転写シートは、離型性シートとの密着もしくは剥離性、保護層の被転写体との接着性、接着剤層の必要性の可否などを用途に合わせて考慮し、作ればよい。

模様層は通常、保護層の上に直接に、あるいは他の層を介して間接に設け、インキの種類も用途、転写シートの構造を考慮して決めればよい。通常のインキは、ベヒクルに顔料もしくは染料の着色剤、可塑剤、安定剤、そのほかの添加剤、または、溶剤もしくは希釈剤などを用い

る。

転写シートの基本構造は、基本的には以上の通りであるが、さらに必要により、以下のような各層を設けることができる。

溶剤揮散型の樹脂の層

硬化樹脂層に直接に接する層、例えば接着剤層を設けるのに先立って、硬化性層との間に、熱可塑性樹脂などの溶剤揮散型の樹脂の層を設けてもよく、このようにすると、接着剤層を設ける際には介在する硬化樹脂層との接着のみを考慮すればよいから、接着剤層を設ける際のインキのバインダーの選択範囲が広がる利点がある。

金属薄膜層

被転写体の表面に、金属調の外観を与えるため、金属薄膜層を設けることもできる。金属薄膜層を作る素材としては、アルミニウム、クロム、銅、銀、鈷、金などであり、厚みは通常、400～600Å程度である。金属薄膜層は必要に応じ、模様状とすることができ、水溶性の

で、混練したものである。

インキの成分のうち、接着性に関連のあるバインダーとしては、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチルなどのアクリルもしくはメタクリルモノマーの単独共重合体もしくはこれらモノマーを含む共重合体、ポリスチレン、ポリα-スチレンなどのスチレン樹脂及びスチレン共重合樹脂、酢酸セルロース、塩化ビニル、ポリエステル樹脂などの、好ましくはアルコール不溶性樹脂の1種もしくは2種以上を選択して使用する。

この発明においては、この模様層を構成する樹脂もまた、硬化樹脂層の説明で挙げたような電離放射線硬化性樹脂を使用して構成してもよく、そのようにすると、転写された層全体の物性が向上する。この意味で、転写シートに以下に述べるものも含めて他の層を設けるときに任意の層のうちの1つの層もしくはそれ以上の層を電離放射線硬化性樹脂で構成することができ

パターンを設けた後に金属薄膜を設け、その後水に作用させる方法や、金属薄膜を先に設けた後にレジストパターンを設け、その後酸やアルカリに作用させる方法がある。

転写方法

この発明の転写シートは、被転写体に適宜な方法で転写することにより、被転写体の表面に完全硬化した皮膜を作ることができる。

転写方法としては例えば、①加熱により被転写体に^{接着剤}模様層（場合によっては^{接着剤}模様層上に更に重ねて設けられている他の層）を熱圧着させて兼硬化樹脂層と共に転写を行なう熱転写法、②転写シートと被転写体との間に、溶剤もしくは樹脂の溶剤溶液からなる活性化液を介在させて行なう溶剤活性転写法が例示できる。

この発明の転写シートを使用する転写方法として利用できる、更に興味ある方法は、プレス成型、真空成型、圧空成型、真空圧空成型、射出同時成型などの方法であり、これらの方法においては成型と同時に転写が行なえる利点があ

る。また、押出成型やカレンダー成型でも、同様に成型と同時に転写が行え、更に転写後、第2の成型としてプレス成型、真空成型、圧空成型、真空圧空成型などを行なってもよい。

なお、この発明では、硬化樹脂層については予め転写シートの段階で必ず硬化させて使用するが、接着剤層については、①予め電離放射線を照射しておいて、転写後には電離放射線の照射を行なわない場合と、転写シート上では接着剤の硬化のための電離放射線照射は行わず、転写後に電離放射線を照射する場合とがある。

被転写体

この発明の転写シートを使用して転写を行なう際の被転写体としては、種々のものが使用でき、例えば次のようなものである。

化粧材基材などに使用される、①紙、例えば晒クラフト紙、チタン紙、リントー紙、板紙、石膏ボード紙など、②プラスチックフィルム、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩

化ビニルフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ナイロンフィルム、ポリスチレンフィルム、エチレン/酢酸ビニル共重合体フィルム、エチレン/ビニルアルコール共重合体フィルム、アイオノマーなど、③木質基材、例えば、木、合板、パーティクルボードなど、④石膏系基材、例えば、石膏ボード、石膏スラグボードなど、⑤繊維セメント板、例えば、パルプセメント板、石棉セメント板、木片セメント板など、⑥その他、GRC及びコンクリート、鉄、アルミニウム、銅などの金属箔もしくはシート、並びに、以上の①～⑥の各素材の複合体など。

ル樹脂、エチレン/α-オレフィン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/塩化ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、MBS樹脂、メタクリル/スチレン共重合体、ニトリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリスチレン樹脂、AS樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アクリル変性ポリ塩化ビニル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などのプラスチック成型品。

鉄、アルミニウム、銅、ステンレスなどの金属の押し出し成型品。

これら被転写体の被転写面には必要により、被転写体表面の素材に合わせた前処理を施してもよく、例えば、プライマー処理、コロナ処理などの接着性向上のための前処理、塗装その他

による下地色の調整処理、目止め処理、セメントなどのアルカリ性基材におけるアルカリ染出防止処理などである。

或いは、各種の成型品も被転写体として使用でき、成型品の素材としては上記の化粧材基材と重複するがつぎのようなものか例示できる。

AA S樹脂、ABS樹脂、ACS樹脂、アミノ樹脂、酢酸セルロース・酪酸セルロース・エチルセルロースなどのセルロース樹脂、アリ

による下地色の調整処理、目止め処理、セメントなどのアルカリ性基材におけるアルカリ染出防止処理などである。

(発明の効果)

この発明によれば、転写シート上に紫外線硬化性樹脂もしくは電子線硬化性樹脂の硬化した硬化樹脂層および電離放射線硬化性樹脂で構成された接着剤層を有しているので、転写により物理的、化学的に強固な皮膜を被転写体の表面に形成でき、また、接着剤層として電離放射線硬化性の接着剤に優れたものを使用しているので被転写体との接着性が通常のものに比べて格段に高いものである。

硬化樹脂層、接着剤層以外の層をも電離放射線硬化性樹脂で構成するときは、さらに転写された層全体の物性が向上する。

以下、この発明をより具体的に示す実施例を掲げる。

実施例1

転写シート